

DE10103340

**METHOD FOR GROWING CARBON NANOTUBES ABOVE A BASE THAT
IS TO BE ELECTRICALLY CONTACTED AND A COMPONENT**

Publication date:	2002-08-01
Inventor(s):	HOENLEIN WOLFGANG (DE); KREUPL FRANZ (DE)
Applicant(s):	HOENLEIN WOLFGANG (DE); KREUPL FRANZ (DE); INFINEON TECHNOLOGIES AG (DE)

Abstract:

10103340 A1

Method for growing carbon nanotubes above a base that is to be electrically contacted and a component

The invention relates to a method for growing carbon nanotubes above a base that is to be electrically contacted,

- wherein at least one metal, which is catalytically active in the growth of carbon nanotubes is applied above the predetermined area of the base that is to be contacted by means of an electrodeless deposition method, and
- wherein carbon nanotubes are grown on the catalytically active metal.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 03 340 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 101 03 340.0
㉔ Anmeldetag: 25. 1. 2001
㉕ Offenlegungstag: 22. 8. 2002

㉖ Int. Cl. 7:
B 82 B 3/00
B 81 C 3/00
H 01 L 21/288
H 01 L 51/40
H 01 L 51/30
D 01 F 9/14

DE 101 03 340 A 1

㉗ Anmelder:
Infineon Technologies AG, 81669 München, DE

㉘ Vertreter:
Viering, Jentschura & Partner, 80538 München

㉙ Erfinder:
Kreupl, Franz, Dr., 80469 München, DE; Hönlein,
Wolfgang, Dr., 82008 Unterhaching, DE

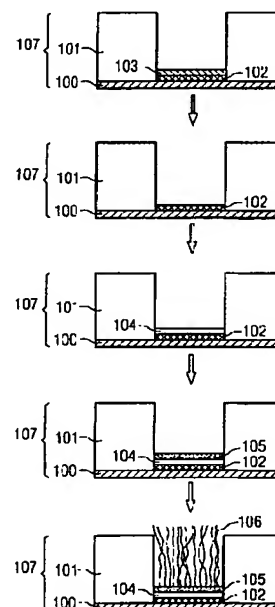
㉚ Entgegenhaltungen:
US 60 62 931 A
US 59 73 444 A
US 57 26 524 A
EP 010 61 544 A1
EP 010 61 041 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉛ Verfahren zum Wachsen von Kohlenstoff-Nanoröhren oberhalb einer elektrisch zu kontaktierenden Unterlage sowie Bauelement

㉜ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Wachsen von Kohlenstoff-Nanoröhren oberhalb einer elektrisch zu kontaktierenden Unterlage,
• bei dem zumindest ein für den Wachstum von Kohlenstoff-Nanoröhren katalytisch aktives Metall oberhalb des vorgegebenen Bereichs der zu kontaktierenden Unterlage mittels eines elektrolosen Abscheidungsverfahrens aufgebracht wird, und
• bei dem Kohlenstoff-Nanoröhren auf dem katalytisch aktiven Metall gewachsen werden.



DE 101 03 340 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Wachsen von Kohlenstoff-Nanoröhren oberhalb einer elektrisch zu kontaktierenden Unterlage sowie ein Bauelement.

[0002] Um die hohe elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoff-Nanoröhren zum Beispiel bei der Anwendung solcher Kohlenstoff-Nanoröhren als Via-Interconnect in der Mikroelektronik auszunutzen, müssen auf die zu kontaktierende Unterlage eines mikroelektronischen Schaltkreises, welche in den meisten Fällen eine Leiterbahn ist, metallische Katalysatoren aufgebracht werden, so dass auf diesen mit Hilfe von beispielsweise einer Abscheidung aus der Gasphase (CVD-Verfahren) Kohlenstoff-Nanoröhren aufgewachsen werden können. Hierzu muss die zu kontaktierende Unterlage durch eine Bedeckung der Oberfläche der Unterlage mit einem Katalysatormaterial während oder vor der Strukturierung versehen werden, das geeignet ist, um das Wachsen von Kohlenstoff-Nanoröhren zu katalysieren.

[0003] Es gibt im Stand der Technik einige bekannte Verfahren zum Versetzen der Oberfläche einer zu kontaktierenden Unterlage eines mikroelektronischen Schaltkreises mit einem Metall. Diese bekannte Verfahren sind jedoch meist mit erheblichen Nachteilen verbunden, die entweder das Aufbringen und/oder das anschließende Wachsen von Kohlenstoff-Nanoröhren erschweren.

[0004] Bei einer Damascene-Strukturierung muss zum Beispiel die Abscheidung des Materials der zu kontaktierenden Unterlage des mikroelektronischen Schaltkreises so gestoppt werden, dass nach dem Abscheiden des Katalysatormaterials sowie nach dem CMP-Strukturierungsverfahren (CMP = Chemical Mechanical Polishing) noch genügend oder ausreichend Katalysatormaterial auf der Oberfläche der zu kontaktierenden Unterlage zurückbleibt, um ein katalytisches Aufwachsen von Kohlenstoff-Nanoröhren zu bewirken.

[0005] Wird die Trockenätz-Technik zum Strukturieren einer zu kontaktierenden Unterlage eines mikroelektronischen Schaltkreises verwendet, so wird beim anschließenden Veraschen des Lacks die Katalysatoroberfläche oxidiert und somit unbrauchbar gemacht.

[0006] Weiterhin könnte durch einfaches Aufspütern oder Aufdampfen des Katalysatormaterials dieses Katalysatormaterial auf die zu kontaktierende Unterlage des mikroelektronischen Schaltkreises abgeschieden werden. Dadurch wird jedoch die ganze Oberfläche des mikroelektronischen Schaltkreises, d. h. nicht nur die Oberfläche der zu kontaktierenden Unterlage des mikroelektronischen Schaltkreises mit Katalysatormaterial bedeckt. Des weiteren bekommt man hierdurch eine Bedeckung der Via-Seitenwände, so dass bei dem anschließenden Aufwachsen von Kohlenstoff-Nanoröhren diese überall, d. h. nicht nur auf den als zu kontaktierende Unterlage anzusehenden Via-Boden mit seiner Leiterbahn, aufwachsen.

[0007] Wird das Katalysatormaterial auf die zu kontaktierende Unterlage des mikroelektronischen Schaltkreises galvanisch aufgebracht, so muss jede einzelne zu kontaktierende Unterlage mit einer Elektrode kontaktiert werden, um dann in einem Elektrolyten durch Stromfluß diese zu kontaktierende Unterlage mit Katalysatormaterial zu bedecken. Dieses Verfahren ist an sich Zeit- und kostenaufwendig und erschwert das Herstellungsverfahren erheblich.

[0008] Somit liegt der Erfindung das Problem zugrunde, ein verbessertes Verfahren zum Wachsen von Kohlenstoff-Nanoröhren auf einer zu kontaktierenden Unterlage bereitzustellen.

[0009] Erfindungsgemäß wird dieses Problem durch Bereitstellen eines Verfahrens zum Wachsen von Kohlenstoff-

Nanoröhren oberhalb eines vorgegebenen Bereichs einer zu kontaktierenden Unterlage,

bei dem zumindest ein für den Wachstum von Kohlenstoff-Nanoröhren katalytisch aktives Metall oberhalb des vorgegebenen Bereichs der zu kontaktierenden Unterlage mittels eines elektrolosen Abscheidungsverfahrens aufgebracht wird, und

bei dem Kohlenstoff-Nanoröhren auf dem katalytisch aktiven Metall gewachsen werden.

[0010] Das Problem wird weiterhin durch ein Bauelement gelöst, das Kohlenstoff-Nanoröhren, die gemäß dem obenstehenden erfindungsgemäßen Verfahren gewachsen sind, aufweist.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren bringt gegenüber dem Stand der Technik einige wichtige Vorteile mit sich.

[0012] Zum Beispiel kann im Gegensatz zum Damascene-Verfahren eine zu kontaktierende Unterlage eines mikroelektronischen Schaltkreises, beispielsweise eine Leiterbahn eines mikroelektronischen Schaltkreises, die am Boden eines geätzten Vias liegt, noch vor dem Aufbringen des für den Wachstum von Kohlenstoff-Nanoröhren katalytisch aktiven Metalls, fertig hergestellt werden (einschließlich CMP-Strukturierungsverfahren), ohne das Herstellungsverfahren zwischenzeitlich noch vor dem Aufbringen des katalytisch aktiven Metalls unterbrechen zu müssen.

[0013] Weiterhin kann beim erfindungsgemäßen Verfahren von einem anschließenden Veraschungsschritt abgesehen werden, so dass das aufgebrachte, katalytisch aktive Metall nicht durch Oxidation beschädigt und unbrauchbar gemacht wird.

[0014] Ein weiterer, sehr wichtiger Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber dem Stand der Technik ist darin zu sehen, dass bei ihm das katalytisch aktive Metall ausschließlich an denjenigen Stellen aufgebracht wird, auf denen es zum späteren Wachsen von Kohlenstoff-Nanoröhren erforderlich ist. Dies steht im deutlichen Gegensatz zu herkömmlichen Aufspütern- oder Aufdampfverfahren, bei dem das aufzubringende katalytische Metall nicht nur auf die zu kontaktierende Unterlage des mikroelektronischen Schaltkreises, sondern auf die gesamte Oberfläche der zu kontaktierenden Unterlage enthaltenden, mikroelektronischen Schaltkreises aufgebracht wird.

[0015] Des weiteren sind beim erfindungsgemäßen Verfahren keine Elektroden erforderlich, da das erfindungsgemäße Verfahren auf einen inneren statt auf einen von außen eingespeisten Stromfluß beruht.

[0016] Schließlich ermöglicht das chemische Abscheiden in Kombination Zusammenhang mit dem Wachsen von Kohlenstoff-Nanoröhren, dass eine sehr gleichmäßige Dicke der aufzubringenden Schicht aus katalytisch aktivem Metall erzielt werden kann. Des weiteren kann diese Dicke an sich in einfacher Weise durch Einstellen der Konzentration des katalytisch aktiven Metalls bzw. des Vorläufers des katalytisch aktiven Metalls in der Lösung und/oder durch Einstellen der Reaktionszeit den Anforderungen des Einzelfalls angepasst werden. So wird gegenüber dem Stand der Technik gewährleistet, dass das zum Wachsen von Kohlenstoff-Nanoröhren vorgesehene, katalytisch aktive Metall in einer diesem Zweck dienlichen Dicke und Beschaffenheit oberhalb des zum Wachsen von Kohlenstoff-Nanoröhren vorgesehenen Bereichs aufgebracht werden kann.

[0017] Gemäß einem Ausführungsbeispiel der Erfindung wird zunächst eine erste Schicht direkt auf den vorgegebenen Bereich der zu kontaktierenden Unterlage des mikroelektronischen Schaltkreises abgeschieden und anschließend eine zweite Schicht mit dem katalytisch aktiven Metall direkt auf die erste Schicht abgeschieden. Vorzugsweise weist die erste Schicht Metallatome auf, und kann für den

Fall, dass die zweite Schicht mit dem katalytisch aktiven Metall schlecht auf der zu kontaktierenden Unterlage haftet, diese Haftung fördern. In diesem Fall ist es erforderlich, dass die erste Schicht, die direkt auf den vorgegebenen Bereich der zu kontaktierenden Unterlage abgeschieden wird, elektrisch leitfähig ist. Zu diesem Zweck weist diese erste Schicht vorzugsweise Metallatome auf.

[0018] Erfindungsgemäß kann das Wachsen der Kohlenstoff-Nanoröhren auf dem katalytisch aktiven Metall oberhalb des vorgegebenen Bereichs der zu kontaktierenden Unterlage des mikroelektronischen Schaltkreises mittels eines Abscheideverfahrens aus der Gasphase erfolgen.

[0019] Wie oben bereits angedeutet kann beim erfindungsgemäßen Verfahren die zu kontaktierende Unterlage eine Leiterbahn eines mikroelektronischen Schaltkreises sein. Diese Leiterbahn kann an sich Kupfer oder Aluminium aufweisen.

[0020] Zum Fördern sowohl der Haftung als auch des elektrischen Kontakts zwischen der ersten Schicht, die direkt auf der zu kontaktierenden Unterlage liegt, und der zu kontaktierenden Unterlage selbst kann vor dem Aufbringen der ersten Schicht auf die zu kontaktierende Unterlage eventuell vorhandenes Metalloxid auf der Oberfläche der zu kontaktierenden Unterlage entfernt werden. Ein solches Entfernen kann erfindungsgemäß beispielsweise mit Wasserstoffplasma, d. h. reduzierend, oder mit Säure erfolgen.

[0021] Bei einem Ausführungsbeispiel der Erfindung besteht die erste Schicht, die direkt auf den vorgegebenen Bereich der zu kontaktierenden Unterlage des mikroelektronischen Schaltkreises abgeschieden wird, aus PdCl_2 . Diese Schicht aus PdCl_2 kann beispielsweise dadurch aufgebracht werden, indem eine wässrige Lösung mit etwa:

0,25 g/l bis etwa 12,5 g/l PdCl_2 ,
etwa 0,25 bis etwa 12,5 Vol.-%, 36% HCl und
etwa 0 bis 20 Vol.-% Glycerin/Ethanol

in Kontakt mit dem vorgegebenen Bereich der zu kontaktierenden Unterlage gebracht wird und anschließend mit 10 Vol.-% HCl und anschließend nochmals mit Wasser gespült wird.

[0022] Gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung kann die zweite Metallschicht, die direkt auf der ersten Schicht aufgebracht wird, aus Nickel bestehen. Nickel ist in diesem Fall das zum Wachsen von Kohlenstoff-Nanoröhren katalytisch aktive Metall. Das Nickel kann auf die erste Schicht aufgebracht werden, indem eine wässrige Lösung mit

etwa 45 g/l NiCl_2 ,
etwa 11 g/l NaOCl ,
etwa 100 g/l Natriumcitrat und
etwa 50 g/l Ammoniumchlorid

in Kontakt mit der ersten Schicht gebracht wird und anschließend mit H_2O gespült wird. Hier ist das Natriumcitrat als das reduzierende Mittel anzusehen, das das NiCl_2 noch in der Lösung in die Reinmetallform reduziert, so dass dieses in Reinmetallform auf die erste Schicht abscheidet.

[0023] Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in den Figuren dargestellt und wird im Weiteren näher erläutert.

[0024] Es zeigen

[0025] Fig. 1a bis 1e in schematischer Weise den Ablauf eines Ausführungsbeispiels des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einem im Querschnitt dargestellten Ausschnitt eines mikroelektronischen Schaltkreises.

[0026] Fig. 1a zeigt einen Querschnitt eines Ausschnitts eines mikroelektronischen Schaltkreises 107. Der mikroelektronische Schaltkreis 107 weist ein Substrat 100, eine Dielektrikumschicht 101 und eine als zu kontaktierende Unterlage zu verstehende Leiterbahn 102 auf. Bei dem Fertigungszustand des mikroelektronischen Schaltkreises 107 in

Fig. 1a ist der Bereich des Dielektrikums 101, der oberhalb der Leiterbahn 102 liegt, beispielsweise mittels eines photolithographischen Ätzverfahrens bereits entfernt worden (dieser Schritt ist dem gezeigten Verfahrensablauf vorgeschaltet und ist an sich nicht gezeigt). Des weiteren existiert auf der Oberfläche der Leiterbahn 102 in Fig. 1a eine Metalloxidschicht 103, die aus dem Oxid des Metalls der Leiterbahn 102 gebildet ist.

[0027] Fig. 1b zeigt den Fertigungszustand des mikroelektronischen Schaltkreises 107, nachdem die Metalloxidschicht 103 oberhalb der Leiterbahn 102 entfernt worden ist. Dieses Entfernen kann beispielsweise unter stark reduzierenden Bedingungen erfolgen. Hierzu ist die Behandlung des mikroelektronischen Schaltkreises mit Wasserstoffplasma oder mit Säure, beispielsweise Mineralsäure, zum Entfernen der Oxidschicht 103 auf der Leiterbahn 102 geeignet.

[0028] Fig. 1c zeigt den Fertigungszustand des mikroelektronischen Schaltkreises 107, nachdem eine erste, als Primerschicht anzusehende Schicht 104 direkt auf der Leiterbahn 102 aufgebracht ist. Vorzugsweise besteht diese erste Schicht 104 auf der Leiterbahn 102 in diesem Ausführungsbeispiel aus PdCl_2 . Die erste Schicht 104 kann durch Inkontaktbringen einer wässrigen Lösung enthaltend

etwa 0,25 g/l bis etwa 12,5 g/l PdCl_2 ,
etwa 0,25 bis etwa 12,5 Vol.-%, 36% HCl und
etwa 0 bis etwa 20 Vol.-% Glycerin/Ethanol

mit der zu kontaktierenden Leiterbahn 102 und durch anschließendes Spülen mit 10 Vol.-% HCl und nochmaligem Spülen mit Wasser erfolgen.

[0029] Fig. 1d zeigt den Fertigungszustand des mikroelektronischen Schaltkreises 107, nachdem direkt auf die erste Schicht 104 eine zweite Schicht 105 mit dem katalytisch aktiven Metall aufgebracht worden ist. Vorzugsweise besteht diese zweite Schicht 105 aus Nickel, das zum Wachsen von Kohlenstoff-Nanoröhren als katalytisch aktives Metall funktionieren kann. Gemäß diesem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung kann die zweite Schicht 105 aus Nickel direkt auf der ersten Schicht 104 aus PdCl_2 durch Inkontaktbringen einer wässrigen Lösung enthaltend

etwa 45 g/l NiCl_2 ,
etwa 11 g/l NaOCl ,
etwa 100 g/l Natriumcitrat und
etwa 50 g/l Ammoniumchlorid

mit der ersten Schicht 104 aus PdCl_2 und durch anschließendes Spülen mit H_2O aufgebracht werden. Das in der letztgenannten Lösung vorhandene NiCl_2 wird noch in der Lösung durch das Natriumcitrat zur Reinmetallform reduziert (Ni^0), und das Nickel in Reinmetallform scheidet dann auf die erste Schicht 104 PdCl_2 ab.

[0030] Fig. 1e zeigt den Fertigungsstand des mikroelektronischen Schaltkreises 107, bei welchem Kohlenstoff-Nanoröhren 106 auf der Oberfläche des katalytisch aktiven Metalls 105 gewachsen worden sind. Aufgrund der Tatsache, dass das katalytisch aktive Metall der zweiten Schicht 105, in diesem Ausführungsbeispiel Nickel, sich nur oberhalb der zu kontaktierenden Leiterbahn 102 befindet, wachsen nur in diesem Bereich Kohlenstoff-Nanoröhren auf. So ermöglicht dieses Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung im Endeffekt ein gezieltes Aufbringen von Kohlenstoff-Nanoröhren 106 auf einen bestimmten Bereich eines mikroelektronischen Schaltkreises 107, während alle anderen, nicht vorgegebenen Bereiche des mikroelektronischen Schaltkreises 107 von den Kohlenstoff-Nanoröhren 106 frei bleiben. Im Rahmen dieses Ausführungsbeispiels der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass die Kohlenstoff-Nanoröhren 106 mittels eines Abscheideverfahrens aus der Gasphase (CVD-Verfahren) gewachsen werden.

[0031] In einem weiteren, den Schritt in Fig. 1e anschließenden Schritt ist es dann möglich, die Kohlenstoff-Nanoröhren 106 mit einem weiteren leitenden Körper in Kontakt zu bringen, um diesen weiteren leitenden Körper mit der Leiterbahn 102 über die Kohlenstoff-Nanoröhren 106, die zweite Schicht 105 aus Nickel und die erste Schicht 104 aus PdCl₂ elektrisch zu kontaktieren.

[0032] Es ist anzumerken, dass für die Beschaffenheit der zweiten Schicht mit katalytisch aktivem Metall alle Metalle möglich sind, die im Stande sind, den Wachstum von Kohlenstoff-Nanoröhren zu katalysieren und die sich mittels eines elektrolosen Abscheideverfahrens abscheiden lassen.

Bezugszeichenliste

100	Substrat	5
101	Dielektrikumschicht	
102	Leiterbahn aus Metall 1 (zu kontaktierende Unterlage eines mikroelektronischen Schaltkreises)	
103	Oxid des Metalls 1	20
104	Primerschicht	
105	katalytisches Metall 2	
106	Kohlenstoff-Nanoröhren, gewachsen auf dem katalytischen Metall 2	
107	Ausschnitt eines mikroelektronischen Schaltkreises	25

Patentansprüche

1. Verfahren zum Wachsen von Kohlenstoff-Nanoröhren oberhalb einer elektrisch zu kontaktierenden Unterlage bei dem zumindest ein für den Wachstum von Kohlenstoff-Nanoröhren katalytisch aktives Metall oberhalb der elektrisch zu kontaktierenden Unterlage mittels eines elektrolosen Abscheideverfahrens aufgebracht wird, und bei dem Kohlenstoff-Nanoröhren auf dem katalytisch aktiven Metall gewachsen werden. 30
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem eine erste Schicht direkt auf die elektrisch zu kontaktierende Unterlage abgeschieden wird und bei dem eine zweite Schicht mit dem katalytisch aktiven Metall direkt auf die erste Schicht abgeschieden wird. 35
3. Verfahren gemäß Anspruch 2, bei dem die erste Schicht Metallatom aufweist. 40
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das Wachsen der Kohlenstoff-Nanoröhren mittels eines Abscheideverfahrens aus der Gasphase erfolgt. 45
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die elektrisch zu kontaktierende Unterlage eine Leiterbahn eines mikroelektronischen Schaltkreises ist. 50
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, bei dem die Leiterbahn Kupfer oder Aluminium aufweist.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 6, bei dem vor dem Aufbringen der ersten Schicht direkt auf die elektrisch zu kontaktierende Unterlage eventuell vorhandenes Metalloxid auf der Oberfläche der elektrisch zu kontaktierenden Unterlage entfernt wird. 55
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, bei dem das Entfernen des Metalloxids durch Behandeln der Oberfläche der elektrisch zu kontaktierenden Unterlage mit Wasserstoffplasma oder mit Säure erfolgt. 60
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 8, bei dem die erste Schicht aus PdCl₂ besteht. 65
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, bei dem die erste Schicht PdCl₂ aufgebracht wird, indem eine wässrige Lösung mit

etwa 0,25 g/l bis etwa 12,5 g/l PdCl₂, etwa 0,25 bis etwa 12,5 vol.% 36% HCl und etwa 0–20 vol.% Glycerin/EtOH in Kontakt mit der elektrisch zu kontaktierenden Unterlage gebracht wird und

anschließend mit 10 vol.% HCl gespült wird.

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 oder 10,

bei dem die zweite Metallschicht aus Nickel besteht.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11,

bei dem die zweite Metallschicht aus Nickel aufgebracht wird, indem

eine wässrige Lösung mit

etwa 45 g/l NiCl₂,

etwa 11 g/l NaOCl,

etwa 100 g/l Natriumzitrat und

etwa 50 g/l Ammoniumchlorid

in Kontakt mit der ersten Schicht gebracht wird und

anschließend mit H₂O gespült wird.

13. Bauelement, das Kohlenstoff-Nanoröhren aufweist, die gemäß einem Verfahren gemäß einem der

Ansprüche 1 bis 12 gewachsen wurden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG 1A

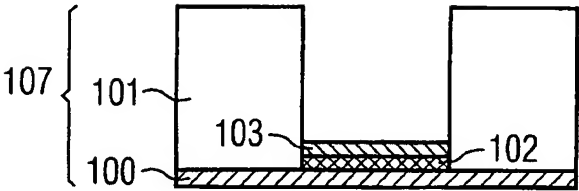


FIG 1B

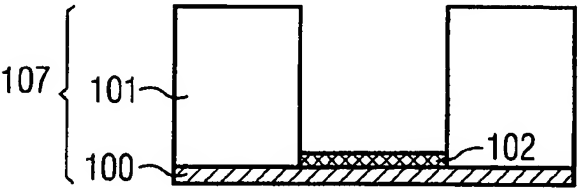


FIG 1C

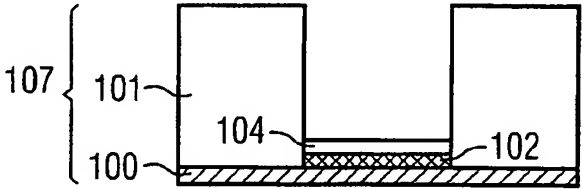


FIG 1D

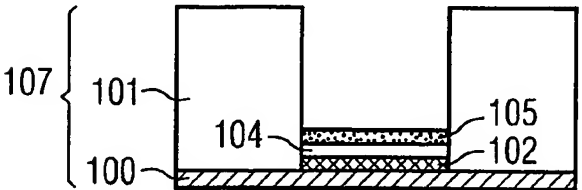


FIG 1E

